

Динамика решетки кристаллов MF_3 ($M = Al, Ga, In$)

© В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: zinenko@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 7 декабря 1999 г.)

Фононные спектры, эффективные заряды Борна и диэлектрические константы ϵ_∞ для кристаллов $\square AlF_3$, $\square GaF_3$, $\square InF_3$ (\square — вакансия) вычислены в рамках обобщенного метода Гордона–Кима. В вычисленных спектрах колебаний решетки нет мнимых частот колебаний. Это свидетельствует о стабильности кубической фазы этих соединений в противоречии с экспериментом, где наблюдается структурный переход из кубической в ромбоэдрическую фазу. Высказано предположение, что такой переход в $\square AlF_3$, $\square GaF_3$ и $\square InF_3$ связан со структурными дефектами. Вычисленный спектр колебаний решетки "полностью дефектного" кристалла $\square MF_3$ ($M = Al, Ga, In$) показывает сильную нестабильность кубической фазы. Кубическая фаза кристаллов $M_x M_{(1-x)} F_3$ оказывается нестабильной для малых $x \leq 0.05$ в приближении "среднего кристалла".

Авторы выражают благодарность Красноярскому краевому фонду науки (грант № 8E0039) и INTAS (грант № 97-10177) за финансовую поддержку работы.

Структурные фазовые переходы и природа нестабильности в соединениях со структурой перовскита изучаются экспериментально и теоретически в течение многих десятилетий. Большинство теоретических исследований были посвящены окислам со структурой перовскита. Расчеты зонной структуры, динамики кристаллической решетки и статической механики сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов, проведенные в рамках метода функционала плотности, дают удовлетворительный результат (см., например, [1–6]). В результате этих расчетов к настоящему времени достигнуто значительное понимание причин неустойчивости кристаллической решетки и природы возникновения сегнето- и антисегнетоэлектричества в окисных соединениях со структурой перовскита. В то же время галогенным соединениям со структурой перовскита, в которых, как правило, наблюдаются структурные фазовые переходы, связанные с нестабильностью кристаллической решетки к антиферродисторсионным искажениям, в расчетах *ab initio* уделяется значительно меньшее внимание.

Соединения $\square MF_3$ ($M = Al, Ga, In$, \square — вакансия) изоморфны структуре ReO_3 . Эта структура — наиболее простая из перовскитоподобных структур. Ионы металла занимают центр октаэдра, в вершинах которого находятся анионы (рис. 1, *a*). Центры анионных кубооктаэдров пусты. Кристаллы MF_3 испытывают фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу, связанный с "поворотом" октаэдра вокруг оси третьего порядка кубической ячейки [7–9]. Фазовый переход и динамика решетки кристаллов AlF_3 , GaF_3 и InF_3 были предметом нескольких экспериментальных и теоретических работ, включая исследования структуры методом дифракции рентгеновских лучей, калометрические измерения, измерения предельных раман-активных частот колебаний решетки в искаженной ромбоэдрической фазе и вычисления фононного спектра кубической фазы в модели жесткого

иона с подгоночными параметрами короткодействующих взаимодействий [8,9]. При изучении фазовых переходов типа смещения и понимания причин неустойчивости кристаллической решетки знания о полном фононном спектре кристалла очень важны.

Цель данной работы — вычисление фононных спектров, динамических зарядов Борна и высокочастотных диэлектрических проницаемостей кристаллов AlF_3 , GaF_3

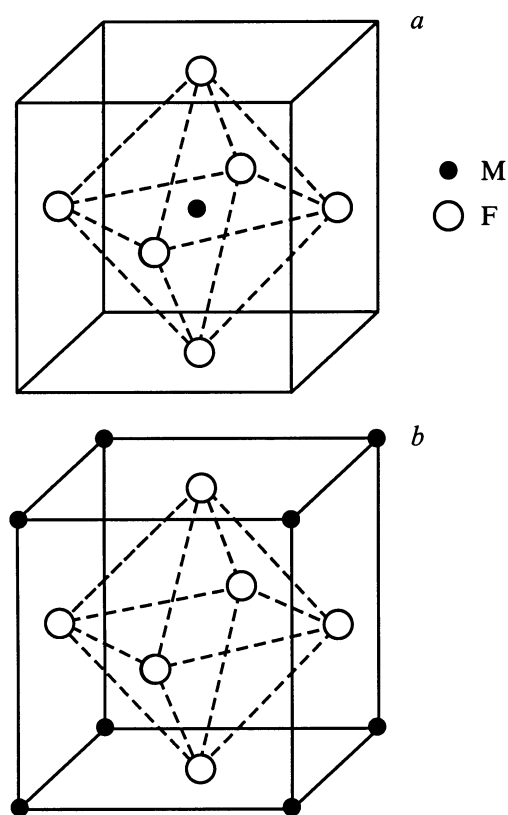


Рис. 1. Элементарные ячейки кристаллов $\square MF_3$ (*a*) и гипотетических кристаллов $M\square F_3$ (*b*).

и InF₃ в рамках микроскопической модели ионного кристалла, учитывающей деформацию и поляризуемость ионов [10]. Метод вычислений кратко изложен в разд. 1. В разд. 2 представлены результаты вычислений. Показано, что в рамках используемой модели в вычисленном спектре колебаний решетки кубической фазы рассматриваемых кристаллов отсутствуют колебания с мнимыми частотами, что свидетельствует об устойчивости кубической фазы при нулевой температуре. Но в спектре колебаний имеется ветвь (между точками R и M в зоне Бриллюэна) с аномально низкими значениями частот колебаний. Мы вычислили спектр колебаний гипотетического кристалла с той же кубической решеткой M□F₃, в котором катионы занимают центры кубооктаэдра (рис. 1, b). В этих кристаллах в колебательном спектре имеется большое число колебаний с мнимыми частотами. В приближении "среднего кристалла" вычислен спектр колебаний кристаллов M_xM_{1-x}F₃. Найдено, что кубическая фаза таких кристаллов нестабильна при малых значениях $x \leq 0.05$.

1. Метод вычислений

В данной работе для расчета спектра колебаний кристаллической решетки использовалась предложенная Ивановым и Максимовым [10] модель ионного кристалла, обобщающая приближение Гордона–Кима учетом влияния кристаллического окружения на деформируемость и поляризуемость ионов. Полная электронная плотность кристалла в этой модели записывается как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

где суммирование проводится по всем ионам в кристалле. Полная энергия кристалла в приближении парного взаимодействия имеет вид

$$E_{cr} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i E_i^{self}(R_w^i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1)$$

где Z_i — заряд i -го иона,

$$\Phi_{ij}(R_w^i, R_w^j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = E\{\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\} - E\{\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\}, \quad (2)$$

энергия $E\{\rho\}$ вычисляется в приближении Томаса–Ферми и в локальном приближении для кинетической и обмен-корреляционной энергий [10]; $E_i^{self}(R_w^i)$ — собственная энергия иона. Электронная плотность индивидуального иона и его собственная энергия рассчитывались с учетом кристаллического потенциала, аппроксими-

рованного заряженной сферой (сфера Ватсона)

$$v(r) = \begin{cases} Z_i^{ion}/R_w & r < R_w, \\ Z_i^{ion}/r & r > R_w, \end{cases}$$

где R_w — радиус сферы Ватсона. Радиус сферы R_w^i для каждого иона определялся из условия минимума полной энергии кристалла.

Для расчета динамики кристаллической решетки в уравнение (2) необходимо добавить члены, описывающие изменение энергии при смещениях ионов из их

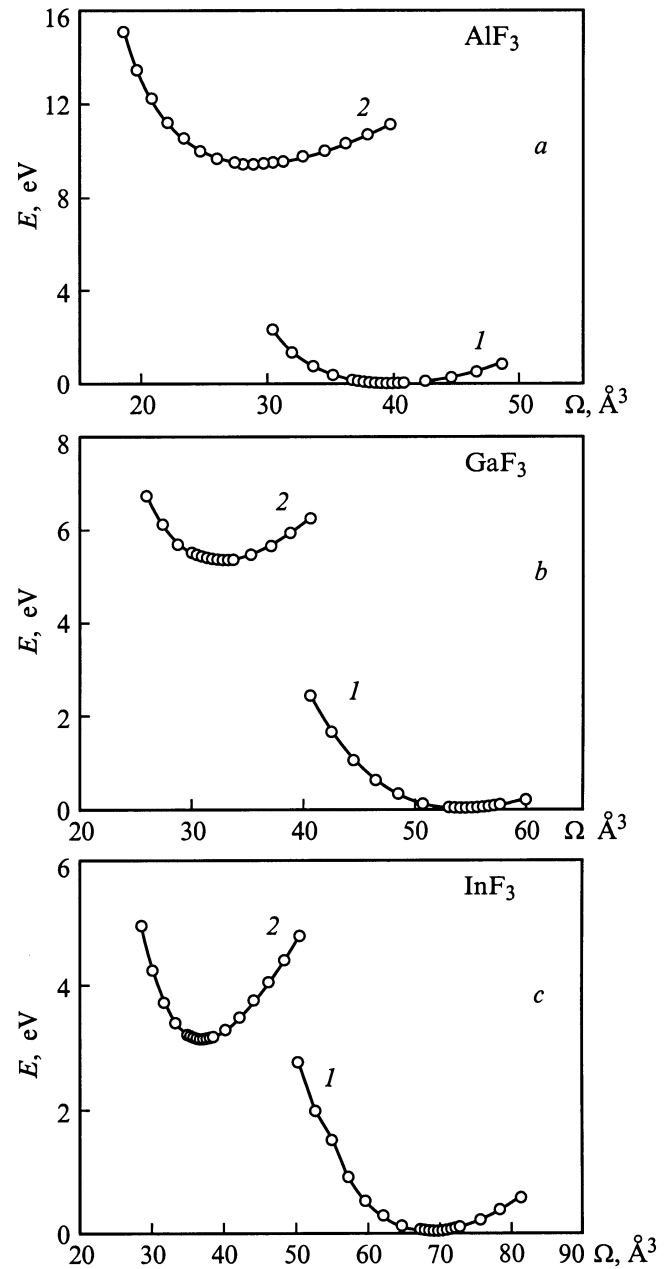


Рис. 2. Зависимость полной энергии кристалла от объема. Кривые 1 и 2 относятся к □MF₃ и M□F₃ структурам соответственно. Энергия отсчитывается в (a), (b) и (c) соответственно от -14965.6141 , -61438.7235 и -168862.7272 eV.

Таблица 1. Равновесные значения параметров решетки, эффективных зарядов Борна Z^* , высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и поляризуемостей ионов α

Кристалл	$a_0, \text{Å}$ (расчет)	$a_0, \text{Å}$ (эксперимент)	$Z^*(M)$	$Z_\perp^*(F)$	$Z_\parallel^*(F)$	ϵ_∞	$\alpha_M, \text{Å}^3$	$\alpha_F, \text{Å}^3$
$\square\text{AlF}_3$	3.42	3.56 ^a	3.08	-0.66	-1.76	1.86	0.03	0.65
$\square\text{GaF}_3$	3.80	3.69 ^b	2.87	-0.78	-1.32	1.64	0.12	0.69
$\square\text{InF}_3$	4.11	4.07 ^b	2.99	-0.79	-1.41	1.59	0.37	0.72

Примечание. ^a [8]. ^b [7].

Таблица 2. Вычисленные частоты мод в точках $\Gamma(0, 0, 0)$ и $R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ зоны Бриллюэна (PIB — модель "дышащего" иона; в PPIB учитываются деформируемость и поляризуемость ионов)

Мода	$\square\text{AlF}_3$			$\square\text{GaF}_3$			$\square\text{InF}_3$		$M\square\text{F}_3$		
	PPIB	PIB	RI	PPIB	PIB	RI	PPIB	PIB	AL	Ga	In
$2\Gamma_{10}(3)$											
LO	651	735	765	521	564	553	449	495	465	407	357
TO	521	558	641	466	504	513	399	456	401	375	337
LO	307	503	481	245	374	392	200	304	350	306	294
TO	222	401	378	185	259	278	154	201	362i	27	44i
$\Gamma_9(3)$	194	240	219	152	172	194	126	137	225i	148i	143
$R_1(1)$	645	644	669	486	558	585	433	499	340	328	300
$R_{10}(3)$	445	446	487	265	267	265	193	195			
$R_4(3)$									449	376	311
$R_3(2)$	372	407	481	424	424	418	400	403	289	269	247
$R_4(3)$	246	415	383	210	305	338	189	195	272i	97	119
$R_5(3)$	58	79	50	68	73	50	63	65	490i	359i	253i

Примечание. Результаты расчета в модели жесткого иона (RI), полученные в [9], приведены для сравнения. Вырожденность мод указана цифрой в круглых скобках. Частоты даны в cm^{-1} .

положений равновесия. При этом в расчетах спектра колебаний учитывались поляризуемость и деформируемость ионов, вызванные изменением кристаллического окружения. Выражение для динамической матрицы записано в работе [11].

2. Результаты и их обсуждение

Равновесные значения параметров элементарной ячейки рассматриваемых кристаллов определялись из минимума полной энергии кристалла как функции объема (рис. 2). Эти значения вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 1, где также приведены вычисленные значения поляризуемостей ионов, высокочастотных диэлектрических проницаемостей ϵ_∞ и динамических зарядов Борна. Для ионов металла тензор эффективного заряда изотропен и его значение близко к номинальному значению заряда иона (+3). Для иона фтора имеются две компоненты тензора, относящиеся соответственно к смещениям иона фтора F^- параллельно $Z_\parallel^*(F)$ и перпендикулярно $Z_\perp^*(F)$ M–F связи. Как видно из табл. 1, имеется сильное различие между $Z_\parallel^*(F)$ и $Z_\perp^*(F)$, как и в окислах со структурой перовскита, но величины $Z_\parallel^*(F)$ значительно меньше, чем $Z_\parallel^*(O)$.

Вычисленные спектры фононов AlF_3 , GaF_3 и InF_3 показаны на рис. 3–5. Для сравнения с результатами вычислений в модели жесткого иона [9] в табл. 2 приведены значения частот колебаний в точках $\Gamma(0, 0, 0)$ и $R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ зоны Бриллюэна. В табл. 2 также приводятся значения частот колебаний, вычисленных в данной работе в модели "дышащего" иона, т. е. без учета поляризуемостей ионов. Как видно из табл. 2, результаты вычислений в модели жесткого иона с подгоночными параметрами, описывающими короткодействующие взаимодействия, и в модели "дышащего" иона, свободной от подгоночных параметров, достаточно хорошо согласуются между собой. В то же время учет поляризуемостей ионов существенно влияет на частоты колебаний решетки, в частности значительно понижает LO–TO расщепление для частот ИК-активных мод.

Как видно из рис. 3–5 и из табл. 2, во всех рассматриваемых кристаллах в спектре колебаний нет мнимых частот, однако имеется слабо дисперсионная ветвь (между точками M и R в зоне Бриллюэна) с аномально низкими значениями частот ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$). Такой же результат получен в модели жесткого иона [8,9]. Таким образом, в рамках использованного нами метода вычислений динамики решетки кубическая фаза в AlF_3 , GaF_3 и InF_3 остается стабильной до $T = 0$ в противоречии

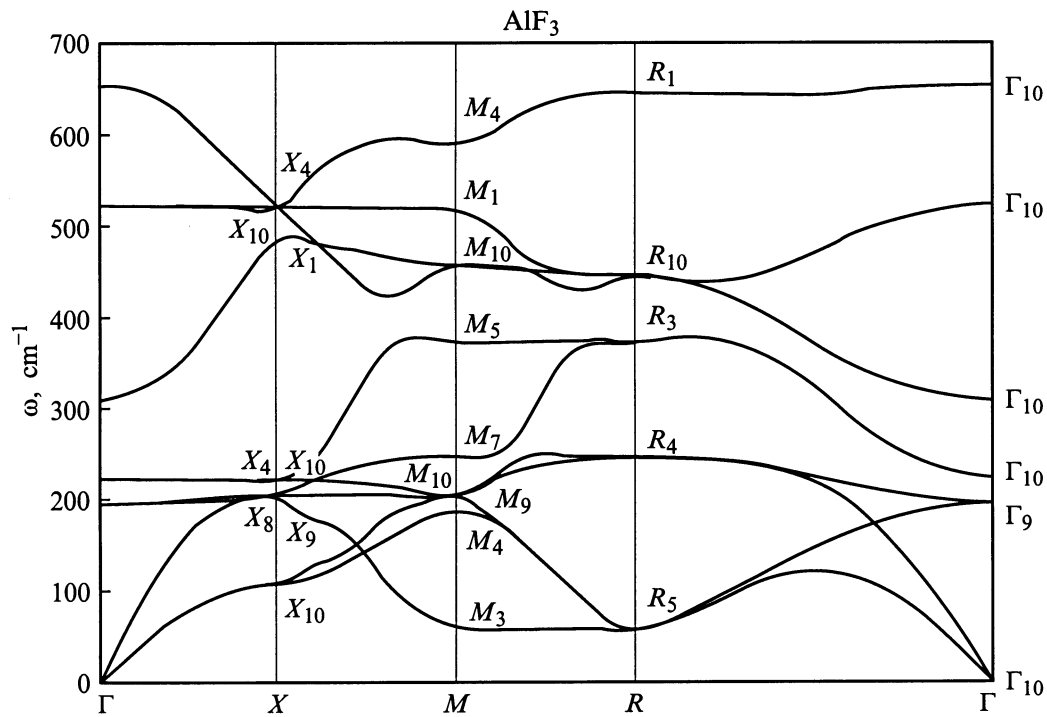


Рис. 3. Вычисленный спектр фононов для $\square AlF_3$.

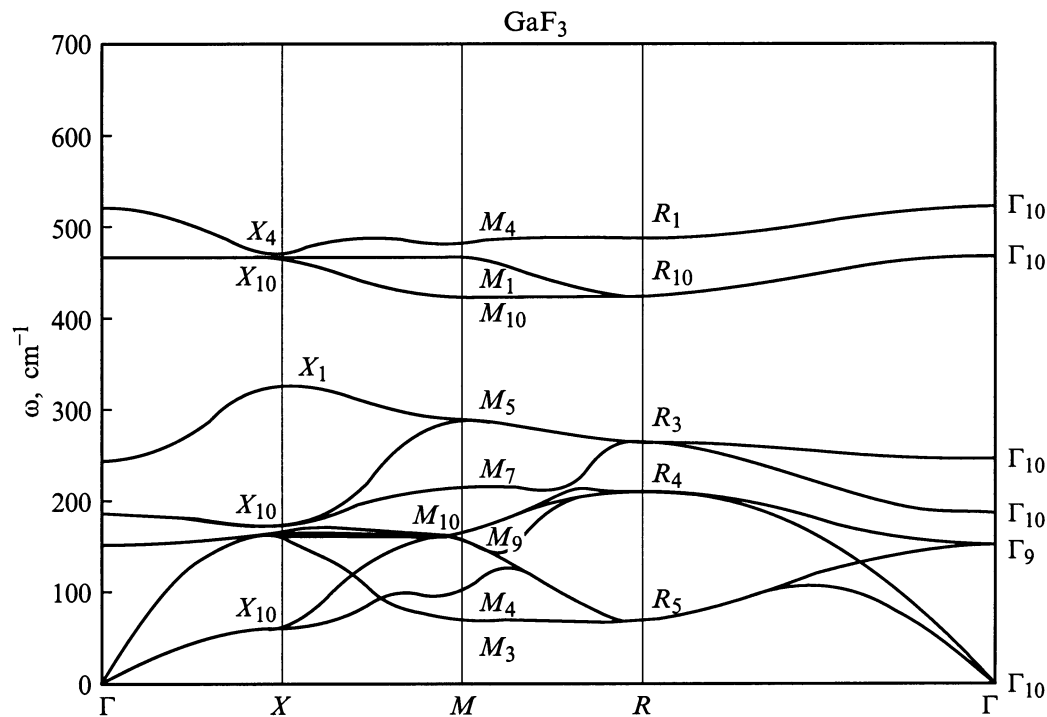


Рис. 4. Вычисленный спектр фононов для $\square GaF_3$.

с экспериментальными данными, которые обнаруживают структурный фазовый переход в этих соединениях при конечной температуре. Возможной причиной неустойчивости кубической фазы в рассматриваемых кристаллах могут быть нарушения идеальной структуры $\square MF_3$, когда малая часть ионов металла занимает вакантные

места в центре кубооктаэдра. Для проверки такого предположения мы рассчитали фононные спектры "полностью дефектной" гипотетической структуры $M\square F_3$ ($M = Al, Ga, In$). Полная энергия кристаллов в такой структуре значительно выше энергии в структуре $\square MF_3$ (рис. 2). Вычисленные спектры фононов $Al\square F_3$, $Ga\square F_3$

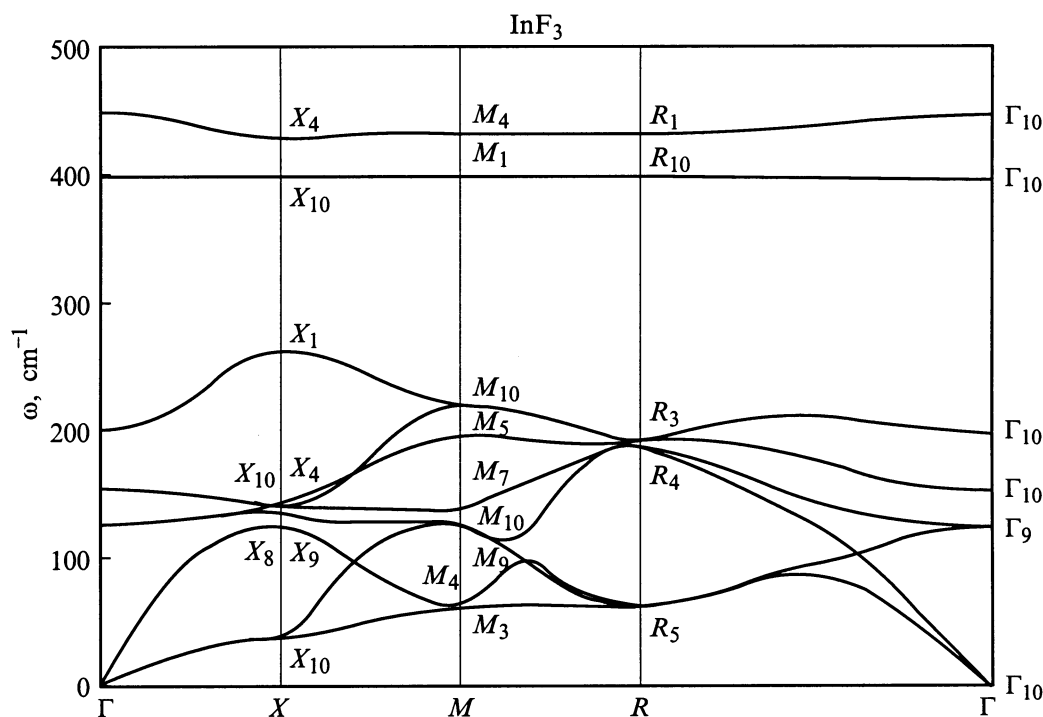


Рис. 5. Вычисленный спектр фононов для $\square\text{InF}_3$.

и $\text{In}\square\text{F}_3$ сильно отличаются от спектров $\square\text{AlF}_3$, $\square\text{GaF}_3$ и $\square\text{InF}_3$. В случае "дефектной" структуры в спектре фононов имеется много мнимых частот колебаний и нестабильные моды занимают все фазовое пространство в первой зоне Бриллюэна. В табл. 2 приведены вычисленные значения частот колебаний решетки кристаллов $M\square\text{F}_3$ в точках $\Gamma(0, 0, 0)$ и $R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$. Как видно из этой таблицы, наиболее "мягкой" модой является трижды вырожденная мода R_5 , принадлежащая граничной точке зоны Бриллюэна. Собственный вектор R_5 моды соответствует "повороту" октаэдра, в центре которого в данном случае нет иона металла. Экспериментально наблюдаемый фазовый переход в соединениях AlF_3 , GaF_3 и InF_3 связан с конденсацией именно этой R_5 моды и далее будет обсуждаться только эта мода колебаний. Частота моды R_5 в обоих структурах $\square M\text{F}_3$ и $M\square\text{F}_3$ описывается одним аналитическим выражением

$$\omega^2(R_5) = \frac{4\pi e^2}{\Omega M_F} (S + C),$$

где Ω — объем элементарной ячейки и M_F — масса фтора. Константа C описывает кулоновский вклад в $\omega^2(R_5)$ от точечных зарядов, а константа S включает все короткодействующие и диполь-дипольные дальнедействующие взаимодействия. Значения C и S для трех рассматриваемых кристаллов приведены в табл. 3. Можно видеть из этой таблицы, что сумма C и S в структуре $\square M\text{F}_3$ положительна, но имеет аномально малую величину для всех кристаллов. С другой стороны, в структуре $M\square\text{F}_3$ эта сумма вкладов отрицательна и большая по абсолют-

ной величине. Можно предположить, что в реальных кристаллах малая часть ионов металла занимает вакантные места в центре кубооктаэдра, образованного ионами фтора, и эта дефектность приводит к нестабильности кубической фазы. Для грубой оценки величины концентрации дефектов, при которой кубическая фаза становится нестабильной, был вычислен спектр колебаний "среднего кристалла" $M_x M_{1-x} \text{F}_3$ ($M = \text{Al, Ga, In}$). Зависимость $\omega(R_5)$ от концентрации x для "средних кристаллов" показана на рис. 6, из которого видно, что кубическая фаза при нулевой температуре оказывается нестабильной при достаточно малой концентрации дефектов.

Таким образом, в данной работе проведен расчет динамики кристаллической решетки кристаллов со структурой перовскита $\square\text{AlF}_3$, $\square\text{GaF}_3$ и $\square\text{InF}_3$. Вычисления проведены в рамках обобщенной модели Гордона–Кима, учитывающей поляризуемость и деформируемость ионов. Найдено, что в спектре колебаний решетки для всех

Таблица 3. Величины вкладов: кулоновского от точечных зарядов C , короткодействующего и дальнедействующего диполь-дипольного S взаимодействий в $\omega^2(R_5)$ для $M\text{F}_3$ в двух структурах

Константа		$\square M\text{F}_3$	$M\square\text{F}_3$
C		0.68346	-0.82566
S	Al	-0.65178	-0.83688
	Ga	-0.62259	-0.17220
	In	-0.61643	0.25450

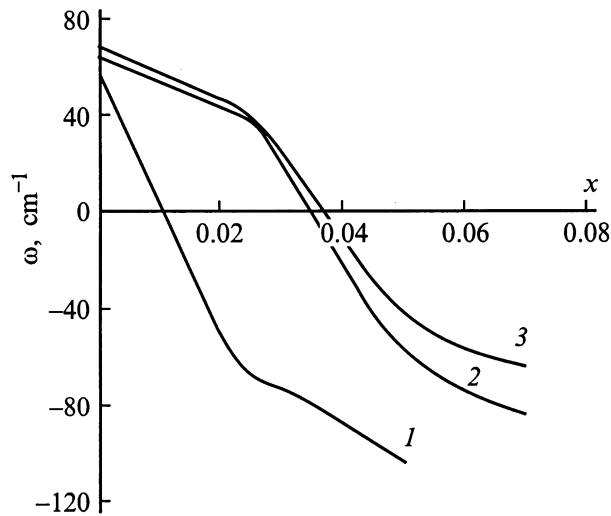


Рис. 6. Зависимость частоты моды $\omega(R_5)$ от концентрации x для $M_xM_{1-x}F_3$: 1 — $M = Al$, 2 — $M = Ga$, 3 — $M = In$. Отрицательное значение ω означает мнимую величину.

кристаллов при $T = 0$ отсутствуют колебания с мнимыми частотами, что свидетельствует об устойчивости кубической фазы в этих кристаллах. Мы предполагаем, что наблюдаемый в этих кристаллах структурный фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу может быть связан со структурными дефектами, когда часть ионов металла занимает центры кубооктаэдров, вакантные в идеальной структуре. Причина образования таких дефектов нам не ясна. Поскольку полная энергия кристаллов в "полностью дефектной" структуре значительно превышает энергию в идеальной структуре, образование данного сорта дефектов за счет температуры представляется маловероятным. Однако такие дефекты, по-видимому, могут образоваться при росте кристалла. Высказанное в данной работе предположение о причине неустойчивости кубической фазы в кристаллах MF_3 нуждается в экспериментальной проверке.

Благодарим О.В. Иванова и Е.Г. Максимова за возможность использования программ расчета энергии и поляризуемости ионов.

Список литературы

- [1] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Ferroelectrics* **136**, 65 (1992).
- [2] R.E. Cohen, H. Krakauer. *Phys. Rev.* **B42**, 6416 (1990).
- [3] D.J. Singh, L.L. Boyer. *Ferroelectrics* **136**, 95 (1992).
- [4] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B49**, 5828 (1994).
- [5] K.M. Rabe, U.V. Waghmare. *Ferroelectrics* **164**, 15 (1995).
- [6] U.V. Waghmare, K.M. Rabe. *Phys. Rev.* **B55**, 6161 (1997).
- [7] F.M. Bremer, G. Garton, D.M.L. Goodminde. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 56 (1989).
- [8] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J.L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5663 (1990).

- [9] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, M. Leblanc. *Phys. Rev.* **B42**, 10 545 (1990).
- [10] О.В. Иванов и Е.Г. Максимов. *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
- [11] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **11**, 1742 (1998).